

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 76 20662

(54)

Procédé de purification de l'oxyde d'éthylène.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). **C 07 D 303/04, 301/32.**

(22)

Date de dépôt **6 juillet 1976, à 16 h 6 mn.**

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Italie le 8 juillet 1975, n. 25.177 A/75
au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande **B.O.P.I. — «Listes» n. 5 du 4-2-1977.**

(71)

Déposant : Société dite : **SOCIETA ITALIANA RESINE S.I.R. S.P.A.**, résidant en Italie.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.**

La présente invention concerne la récupération d'oxyde d'éthylène pur à partir de solutions obtenues en épurant, avec un solvant, les gaz provenant de l'oxydation catalytique de l'éthylène.

On prépare habituellement l'oxyde d'éthylène en faisant passer
5 un courant gazeux contenant de l'éthylène, de l'oxygène et des gaz inertes (en général de l'azote) sur un catalyseur à base d'argent, à une température élevée et à une pression égale ou supérieure à la pression atmosphérique ; on obtient ainsi un courant gazeux contenant de l'oxyde d'éthylène, de l'éthylène qui n'a pas réagi ainsi que de l'oxygène et des sous-produits
10 de la réaction (oxydes de carbone et vapeur d'eau) provenant de l'oxydation totale de l'éthylène, en plus des gaz inertes contenus dans le gaz de départ et diverses impuretés.

Selon l'art, ce courant gazeux est purifié avec un solvant (en général de l'eau ou du méthanol) et on obtient une solution diluée
15 d'oxyde d'éthylène dont on récupère l'oxyde d'éthylène par désorption.

L'oxyde d'éthylène brut ainsi obtenu contient diverses impuretés, et en particulier :

- des substances non condensables, en particulier du gaz carbonique et de l'azote, qui s'absorbent avec l'oxyde d'éthylène dans le
20 solvant d'épuration ;
- des traces de solvant épurateur, tel que des traces d'eau, de méthanol, ou d'un autre solvant ;
- les sous-produits provenant de l'interaction de l'oxyde d'éthylène avec le solvant présélectionné, par exemple des glycols et des
25 éthers glycoliques ;
- de l'aldéhyde acétique qui est principalement formé par isomérisation de l'oxyde d'éthylène.

Comme on le sait, la production de divers dérivés de l'oxyde d'éthylène, par exemple de glycols convenables pour des fibres, d'éthanol-
30 amine, de détergents et d'autres dérivés, exige l'oxyde d'éthylène de grande pureté, en particulier de l'oxyde d'éthylène exempt, ou pratiquement exempt, d'aldéhyde acétique.

En effet, l'aldéhyde acétique se polymérise facilement et subit des phénomènes d'oxydation avec production de composés indésirables, en
35 particulier de composés colorés.

Il est par conséquent nécessaire de purifier l'oxyde d'éthylène brut.

Selon un procédé connu, l'oxyde d'éthylène brut est donc liquéfié par compression puis on le soumet à deux traitements différents, et plus particulièrement à une purification, de façon à éliminer les substances non condensables, et à une rectification de façon à séparer
5 les substances qui ont un point d'ébullition supérieur à l'oxyde d'éthylène. Ce procédé ne permet pas d'éliminer de façon satisfaisante l'aldéhyde acétique qui est contenu dans l'oxyde d'éthylène brut.

En fait, tandis qu'il est possible d'éliminer facilement les substances non condensables (à l'aide des opérations habituelles de purification)
10 et les traces résiduelles de solvant d'épuration (par rectification), l'élimination de l'aldéhyde acétique par rectification présente des difficultés considérables à cause de la proximité de son point d'ébullition et de celui de l'oxyde d'éthylène.

En conséquence, selon un autre procédé connu, on envoie
15 l'oxyde d'éthylène brut dans une colonne de fractionnement, au sommet de laquelle on élimine la plus grande partie des substances non condensables, tandis que les produits de point d'ébullition élevé sont éliminés au bas de la colonne. De plus, une quantité d'oxyde d'éthylène contenant une petite quantité d'aldéhyde acétique est éliminée de la colonne, à un point proche
20 du sommet, tandis qu'un courant d'oxyde d'éthylène relativement riche en aldéhyde acétique est éliminé à un point intermédiaire.

Lesdits écoulements latéraux sont débarrassés des substances résiduelles non condensables dans deux colonnes séparées.

Un tel procédé présente l'inconvénient de donner un écoulement
25 d'oxyde d'éthylène dont la teneur en aldéhyde acétique le rend inutilisable pour la majorité des utilisations.

On connaît aussi dans l'art des traitements chimiques, comme par exemple l'addition de catalyseurs alcalins, qui conviennent pour transformer l'aldéhyde acétique, contenu dans l'oxyde d'éthylène brut,
30 en composés de haut point d'ébullition.

De cette façon, il devient possible de séparer, par rectification, l'oxyde d'éthylène des produits de conversion de l'aldéhyde acétique. Un tel procédé ne s'avère pas totalement satisfaisant à cause des difficultés qu'il y a pour obtenir une excellente purification, ou mieux, pour obtenir
35 une conversion élevée de l'aldéhyde acétique (présent en très faibles quantités dans l'oxyde d'éthylène) en composés de point d'ébullition élevé, par exemple en composés polymériques, et à cause de coût du traitement de tout l'oxyde d'éthylène.

Il en résulte que l'oxyde d'éthylène ainsi purifié renferme encore des quantités non négligeables d'aldéhyde acétique, comme impuretés.

Les composés connus, qui sont basés sur l'utilisation de tamis moléculaires pour séparer l'aldéhyde acétique de l'oxyde d'éthylène brut, ne sont pas totalement efficaces à cause de l'isomérisie qui existe entre la molécule d'oxyde d'éthylène et celle d'aldéhyde acétique ; de plus, ces composés sont compliqués et ils sont difficilement applicables à l'échelle industrielle.

La demanderesse a découvert selon l'invention un procédé simple et bon marché pour produire de l'oxyde d'éthylène pur à partir d'oxyde d'éthylène brut, obtenu par oxydation catalytique de l'éthylène sur un catalyseur à base d'argent.

L'invention propose donc un procédé pour purifier l'oxyde d'éthylène brut présent dans la solution aqueuse diluée résultant de l'extraction, avec un solvant aqueux, de l'oxyde d'éthylène provenant du courant gazeux obtenu par oxydation catalytique de l'éthylène, caractérisé par :

(a) la désorption dudit oxyde d'éthylène brut dans une colonne de désorption munie d'un "déphlegmateur", ce qui permet de condenser dans ce dernier la vapeur d'eau qui provient, en même temps que l'oxyde d'éthylène brut désorbé, du sommet de la colonne de désorption ;

(b) la liquéfaction, par compression, dudit oxyde d'éthylène brut désorbé que l'on envoie ensuite dans une colonne de fractionnement munie d'un réfrigérant à reflux, à un point intermédiaire entre le haut et le bas de la colonne, ladite colonne à fractionnement étant combinée à ladite colonne à désorption, ce qui permet d'utiliser la vapeur, qui se condense dans ledit déphlegmateur, pour chauffer ladite colonne à fractionner ; on opère à une température de 50 à 100°C (au bas de la colonne), à une pression de 4 à 15 atmosphères et à un rapport de reflux de 0,5/1 à 6/1. Le courant gazeux contenant les gaz non condensables est évacué au sommet dudit réfrigérant à reflux, un courant liquide d'oxyde d'éthylène contenant des gaz non condensables absorbés et ne contenant pratiquement pas d'aldéhyde acétique est récupéré au bas dudit réfrigérant à reflux, tandis qu'un courant liquide d'oxyde d'éthylène, riche en aldéhyde acétique, est évacué au bas de ladite colonne de fractionnement ;

(c) le traitement dudit courant liquide provenant du bas de la colonne à fractionner de (b), de façon à transformer au moins 50 % de l'aldéhyde acétique qu'il contient en produits de haut point d'ébullition ;

(d) on envoie ledit courant de liquide traité de (c) dans une colonne à distiller munie d'un réfrigérant à reflux, situé entre le haut et le bas de la colonne, ladite colonne de distillation fonctionnant entre 2 et 6 atmosphères et à une température de 120 à 180°C (au bas) ; au bas de la colonne, on récupère lesdits produits de conversion de l'aldéhyde acétique et les substances ayant un point d'ébullition plus élevé que l'oxyde d'éthylène et, au bas du réfrigérant à reflux, on récupère un courant liquide contenant l'oxyde d'éthylène et l'aldéhyde acétique qui n'a pas été transformé en (c) ; ledit courant liquide de (d) est recyclé dans la colonne de fractionnement de (b), à un point intermédiaire entre le haut et le bas de la colonne ; enfin

(e) on récupère lesdits gaz non condensables absorbés dans ledit courant liquide évacué au bas dudit réfrigérant à reflux de la colonne de fractionnement de (b) dans une colonne de désorption et on récupère, à partir de cette colonne de désorption, de l'oxyde d'éthylène pur qui ne contient pratiquement pas d'aldéhyde acétique.

Le courant gazeux obtenu par oxydation catalytique de l'éthylène sur un catalyseur à base d'argent, qui contient de l'oxyde d'éthylène, de l'oxygène et de l'éthylène qui n'ont pas réagi, des gaz inertes et diverses impuretés, y compris de l'aldéhyde acétique, est purifié avec un solvant aqueux pour obtenir une solution aqueuse qui contient généralement entre 1 et 4 % en poids d'oxyde d'éthylène.

Le procédé de l'invention sera plus complètement décrit en se référant au dessin qui illustre un appareil pour effectuer une réalisation selon l'invention.

La solution aqueuse d'oxyde d'éthylène est envoyée, par la canalisation 21, dans un appareil de désorption 10 qui est constitué d'une colonne chargée.

Le haut de la colonne 10 est maintenu à 100°C, sous une pression de 1 atmosphère, et un solvant aqueux, pratiquement exempt d'oxyde d'éthylène, est évacué au bas de la colonne par la canalisation 22. Une partie dudit solvant aqueux est recyclée dans la colonne 10, par la canalisation 24, après être passée dans le réchauffeur 11. Ce dernier est chauffé avec de la vapeur envoyée par la canalisation 25, le produit de condensation étant évacué par le tuyau 26. La fraction restante du solvant, évacuée par le tuyau 22, est recyclée, par le tuyau 23, vers l'étape d'extraction de l'oxyde d'éthylène (non indiquée sur le dessin).

L'oxyde d'éthylène brut provenant du haut de la colonne de désorption 10, en même temps que de la vapeur aqueuse, est envoyé, à travers le tuyau 27, vers le réchauffeur 13 de la colonne à fractionner 12.

La vapeur aqueuse est alors condensée et on la renvoie dans la
5 colonne 10, tandis qu'un courant gazeux d'oxyde d'éthylène brut est évacué par le tuyau 29. La combinaison particulière entre la colonne de désorption 10 et la colonne à fractionner 12, illustrée dans le schéma, reflète les conditions suivantes : les conditions opératoires sous le rapport de la pression dans la colonne de désorption (égale ou proche de la pression
10 atmosphérique), et la nature dangereuse du mélange gazeux désorbé de la solution aqueuse d'oxyde d'éthylène, précaution vis-à-vis des gaz sortant du sommet de la colonne 10 et allant vers le réchauffeur d'une colonne adjacente, et recyclage du solvant aqueux condensé vers la colonne de désorption 10.

15 De plus, la thermo-dégradabilité de l'oxyde d'éthylène et la possibilité d'amorcer des réactions de polymérisation explosives de l'oxyde d'éthylène ont conduit à l'adoption du type particulier de réchauffeur 13, pour la colonne à fractionner 12 ; on obtient d'importants rapports de recirculation dans ledit réchauffeur à cause de l'effet de thermosiphon.

20 Le courant gazeux d'oxyde d'éthylène évacué par le tuyau 29 est d'abord refroidi dans un échangeur 30 à une température de l'ordre de 20°C.

Le liquide condensé, séparé dans l'échangeur 30, est évacué par le tuyau 61, mélangé avec la solution s'écoulant dans le tuyau 21 et on envoie l'ensemble dans la colonne 10.

25 Le courant gazeux d'oxyde d'éthylène brut évacué par le tuyau 28 contient en particulier une quantité d'aldéhyde acétique de l'ordre de 200 ppm par rapport à l'oxyde d'éthylène, ainsi que des gaz non condensables (en particulier de l'azote et du gaz carbonique) et des petites quantités d'eau et d'autres impuretés.

30 Ledit courant gazeux est liquéfié dans un compresseur 31, à une pression de l'ordre de 6 atmosphères, et le liquide est envoyé, par le tuyau 62, dans la colonne à fractionner 12. Cette dernière est une colonne chargée ou, de préférence, une colonne à plateaux possédant entre 10 et 70 plateaux efficaces, le liquide provenant du tuyau 62 étant introduit
35 à un point entre le 3e et le 15e plateau à partir du bas, selon le nombre de plateaux.

Le sommet de la colonne 12 est équipé d'un réfrigérant 14, refroidi par de l'eau amenée par le tuyau 35 et évacuée par le tuyau 36.

Un courant liquide d'oxyde d'éthylène recyclé, possédant une teneur en aldéhyde acétique de l'ordre de 200 ppm, est également introduit
5 dans la colonne 12, par le tuyau 32, à un niveau égal, ou pratiquement égal à celui introduit par le tuyau 62.

Finalement, un courant de gaz recyclé, formé par des gaz non condensables contenant une quantité variable d'oxyde d'éthylène, est introduit dans la colonne 12, par le tuyau 33, à un point proche du sommet
10 de la colonne.

Le courant gazeux qui sort du sommet de la colonne 12 est amené, par le tuyau 37, dans le réfrigérant 14.

La colonne 12 fonctionne à une pression de 6 atmosphères, à une température de 70°C (au bas de la colonne) et à un rapport de reflux
15 de l'ordre de 3/1.

L'azote, le gaz carbonique et les autres gaz non condensables présents sont évacués de la colonne 12 par le tuyau 38. Un courant liquide d'oxyde d'éthylène, pratiquement exempt d'aldéhyde acétique (moins de 50 ppm) et possédant une teneur en gaz non condensables absorbés de l'ordre de 3 %
20 en poids, est évacué par le tuyau 39, recueilli dans le réservoir 40 puis recyclé en partie dans la colonne 12, comme reflux, par le tuyau 34, la fraction restante étant envoyée par le tuyau 41 dans la colonne 19.

Un courant liquide d'oxyde d'éthylène, contenant les composés à haut point d'ébullition et environ 0,2 % en poids d'aldéhyde acétique,
25 est évacué par le tuyau 42, au bas de la colonne 12.

Pour des raisons d'économie, le rapport en poids entre le flux d'oxyde d'éthylène, évacué par le tuyau 41, et celui évacué par le tuyau 42 est généralement maintenu à une valeur de l'ordre 8/1. L'oxyde d'éthylène évacué par le tuyau 42 est traité dans le réacteur 15 où il
30 est combiné à un flux de liquide, amené par le tuyau 43, qui contient une substance capable de transformer l'aldéhyde acétique en composés de point d'ébullition plus élevé.

Dans ce but, on peut utiliser une solution alcaline qui peut polymériser l'aldéhyde acétique, telle qu'un polyoxyéthylèneglycol contenant le
35 glycolate alcalin correspondant à l'état dissous, ou des alcools primaires possédant un nombre important d'atomes de carbone qui contiennent l'alcoolate correspondant à l'état dissous. La conversion de l'aldéhyde acétique est

en général supérieure à 50 % et inférieure à 90 % et la teneur en aldéhyde acétique de l'oxyde d'éthylène avacué du réacteur 15 et n'est de préférence pas inférieure à 100 ppm

- 5 La conversion de l'aldéhyde acétique est de préférence maintenue à une valeur de l'ordre de 80 %.

Les produits sortant du réacteur 15 sont envoyés dans la colonne à distiller 16, par l'intermédiaire du tuyau 44.

- 10 La colonne 16 est une colonne chargée ou une colonne à plateaux, contenant entre 5 et 20 plateaux, les produits étant introduits à un point situé entre le 2e et le 10e plateau à partir du bas, selon le nombre de plateaux. Au sommet de la colonne 16, il y a un réfrigérant 18, refroidi par de l'eau envoyée par le tuyau 48 et évacuée par le tuyau 49. Le courant gazeux qui sort du sommet de la colonne 16 est envoyé dans le réfrigérant 18, par le tuyau 50.

- 15 La colonne 16 fonctionne dans les conditions suivantes : pression (mesurée au bas de la colonne) : 4 atmosphères ; température (au bas) : environ 160°C et rapport de reflux : environ 1/1.

- 20 Dans ces conditions, un courant contenant les produits de conversion de l'aldéhyde acétique, de l'eau, des composés présents dans le courant du tuyau 43 et d'autres substances de haut point d'ébullition pouvant provenir, par exemple, de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'eau ou avec les glycols ajoutés, est envoyé, par le tuyau 45, au bas de la colonne 16.

- 25 Ledit courant est partiellement recyclé vers la colonne 16, par le tuyau 46, par chauffage dans le réchauffeur 17. La fraction restante est évacuée par le tuyau 47.

- 30 L'oxyde d'éthylène, contenant l'aldéhyde acétique qui n'a pas été transformé dans le réacteur 15, est envoyé au sommet de la colonne 16, par le tuyau 51, recueilli dans le réservoir 52 puis partiellement recyclé, par le tuyau 53, comme reflux, vers la colonne 16 ; la fraction restante est recyclée dans la colonne 12 au moyen de la pompe 55 et du tuyau 32.

- 35 L'oxyde d'éthylène, provenant de la colonne 12 par le tuyau 41, est envoyé dans la colonne 19 où on élimine les gaz non condensables (la colonne fonctionne à une pression de l'ordre de 6 atmosphères, on maintient la température au bas de la colonne à environ 65°C par chauffage avec de la vapeur d'eau provenant du serpentin 20).

Le courant gazeux qui sort du sommet de la colonne 19 est recyclé dans la colonne 12, à un point voisin de son sommet, au moyen du tuyau 33.

On récupère au sommet de la colonne 19, par le tuyau 54, de l'oxyde d'éthylène ayant une pureté égale ou supérieure à 99,995 % et dont la teneur en aldéhyde acétique est égale ou, en général, inférieure à 50 ppm.

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois en limiter la portée.

10 EXEMPLE

On envoie dans la colonne de désorption 10, par l'intermédiaire du tuyau 21, une solution aqueuse contenant 2,5 % en poids d'oxyde d'éthylène, 0,11 % en poids de gaz carbonique et 0,02 % en poids d'azote. La solution contient aussi 200 ppm d'aldéhyde acétique (par rapport à l'oxyde d'éthylène présent).

Un courant pratiquement uniquement constitué d'eau pure est extrait du bas de la colonne 10, par le tuyau 23, alors qu'on extrait, par le tuyau 29 au sommet du réfrigérant-réchauffeur 13, à une pression de $1,13 \text{ kg/cm}^2$ et à une température de 78°C , un mélange gazeux qui a la composition volumétrique suivante : 40 % de vapeur d'eau, 2,5 % de gaz carbonique, 0,7 % d'azote, le reste étant constitué d'oxyde d'éthylène et d'impuretés.

On envoie ce courant gazeux dans le réfrigérant final 30 où la plus grande partie de la vapeur d'eau se condense. Le condensat est éliminé par le tuyau 61 et mélangé avec le courant du tuyau 21, et l'ensemble est finalement envoyé dans la colonne 10. Le mélange gazeux sort du tuyau 28 à une pression de $1,1 \text{ kg/cm}^2$ et à une température de 15°C .

Ledit mélange gazeux contient 1,6 % en volume de vapeur d'eau, 4,2 % en volume de gaz carbonique, 1,2 % en volume d'azote, le reste étant constitué d'oxyde d'éthylène et d'impuretés.

On comprime ce mélange, dans le compresseur 31, à $5,6 \text{ kg/cm}^2$, et on l'envoie dans la colonne 12, à un niveau correspondant au dixième plateau à partir du bas, la colonne 12 étant munie de plateaux-valves.

La colonne 12 contient 40 plateaux et un rapport de reflux de 3/1 est maintenu entre le courant recyclé à travers le tuyau 34 et celui évacué par le tuyau 41. Au bas de la colonne 12, la pression est de $5,7 \text{ kg/cm}^2$ et la température de 65°C . A partir du bas de ladite colonne,

au niveau du réchauffeur, on extrait, par le tuyau 42, un courant d'oxyde d'éthylène égal à 15 % en poids de l'oxyde d'éthylène introduit par le tuyau 62. Ce courant contient pratiquement la totalité de l'eau présente dans l'oxyde d'éthylène introduit par le tuyau 62 et une grande partie de l'aldéhyde acétique ; plus précisément, ce courant contient 4,4 % en poids d'eau, 0,11 % en poids d'aldéhyde acétique, le reste étant constitué d'oxyde d'éthylène.

Un courant contenant l'oxyde d'éthylène et les gaz non condensables est extrait du sommet de la colonne, à la hauteur du premier plateau, et on l'envoie, à travers le tuyau 37, au sommet du réfrigérant 14. Ce réfrigérant est refroidi par une circulation d'eau dans des tubes échangeurs, l'eau étant introduite à 25°C par le tuyau 35 et extraite par le tuyau 36.

Un courant gazeux contenant tous les gaz non condensables contenus dans le flux introduit 28, ainsi qu'un pourcentage d'oxyde d'éthylène dépendant de la pression de vapeur de ce dernier à la température de travail, est évacué du réfrigérant, par la canalisation 38, à une pression de 5,4 kg/cm² et à 30°C.

Ce courant gazeux contient plus précisément 47,5 % en volume de gaz carbonique et 13,5 % en volume d'azote, le reste étant de l'oxyde d'éthylène. On envoie ce courant dans une colonne d'absorption d'eau pour récupérer l'oxyde d'éthylène.

Un liquide, constitué pour la plus grande partie d'oxyde d'éthylène avec de petites quantités de gaz carbonique absorbé et d'azote et contenant des quantités négligeables d'aldéhyde acétique, est extrait à 30°C du bas du réfrigérant 14, par le tuyau 39. Ce liquide est recueilli dans le réservoir 40 dont on extrait les deux flux 34 et 41. On envoie le flux 34 dans la colonne 12, au niveau du dernier plateau à partir du bas, tandis que le flux 41 est envoyé au sommet de la colonne à plateaux 19.

Ce flux 41 est constitué pour la majeure partie d'oxyde d'éthylène, à une quantité égale à 1,1 fois celle de l'oxyde d'éthylène envoyé par le tuyau 62.

Il contient 2,2 % en poids de gaz carbonique, 50 ppm d'azote et 43 ppm d'aldéhyde acétique.

La désorption des gaz non condensables (principalement du gaz carbonique) contenus dans le flux 41 est effectuée dans la colonne à plateaux 19, par chauffage avec de la vapeur qui circule dans le serpentin 20 au bas de la colonne.

La colonne 19 possède 12 plateaux, et un courant gazeux contenant tout le gaz carbonique et l'azote contenu dans le courant envoyé et une quantité d'oxyde d'éthylène égale à 0,16 fois la quantité d'oxyde d'éthylène contenu dans le flux envoyé, par le tuyau 62, dans la colonne 10, est évacué au sommet de la colonne qui est maintenu à une pression de 5,6 kg/cm².

Du bas de la colonne 19, maintenu à 5,7 kg/cm² et à 63°C, on extrait, par le tuyau 54, un flux d'oxyde d'éthylène purifié.

Le rapport en poids de ce flux par rapport à l'oxyde d'éthylène présent dans le flux envoyé dans la colonne 12, par le tuyau 62, est égal à 94/100.

Le flux 54 est constitué d'oxyde d'éthylène pratiquement pur, la teneur en aldéhyde acétique étant de 50 ppm.

Un courant liquide de polyoxyéthylèneglycol, de masse moléculaire 300, contenant 4 % en poids de potassium sous la forme du glycolate correspondant, est ajouté, par le tuyau 43, au flux sortant à 65°C au bas de la colonne 12, par le tuyau 42. Le rapport en poids flux 43/flux 42 est de 3/100.

On envoie le mélange ainsi obtenu dans le réacteur adiabatique 15, du type "plug-flow", consistant en un serpentin qui assure un temps de réaction de 10 mn.

Une fraction de l'aldéhyde acétique se polymérise dans le réacteur 15. En particulier, l'effluent liquide sortant du réacteur 15, par le tuyau 14, contient 200 ppm d'aldéhyde acétique par rapport à l'oxyde d'éthylène, le reste de l'aldéhyde acétique ayant été transformé en polymère de haut point d'ébullition.

Cet effluent est envoyé au 5e plateau à partir du bas de la colonne à plateaux 16 qui contient 15 plateaux.

La totalité de l'eau contenue dans ledit effluent, l'aldéhyde acétique polymérisé produit dans le réacteur 15 ainsi que les constituants du flux 43, c'est-à-dire les glycolates alcalins dans le polyoxyéthylèneglycol, sont extraits du bas de la colonne à travers la canalisation 47.

Au bas de la colonne 16, la pression est de 4 kg/cm² et la température de 160°C.

Le courant gazeux, provenant du haut de la colonne 16 au niveau du premier plateau à travers le tuyau 50, est envoyé dans le réfrigérant 18, refroidi par circulation d'eau.

Du bas du réfrigérant 18, on extrait un condensat que l'on recueille dans un petit réservoir à reflux 52, maintenu à 3,8 kg/cm² et à 30°C.

On extrait de ce réservoir deux flux qui ont un rapport en poids de 1/1. Le premier est renvoyé comme reflux, par le tuyau 53, dans la colonne 16, au niveau du dernier plateau à partir du bas, tandis que le second est recyclé, par la pompe 55 et le tuyau 32, dans la colonne 12, 5 au niveau du 10e plateau à partir du bas. Ce dernier flux (tuyau 32) contient la totalité de l'oxyde d'éthylène provenant de la colonne 12 et évacué par le tuyau 42 et contient 200 ppm d'aldéhyde acétique (par rapport à l'oxyde d'éthylène.

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées 10 par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple non limitatifs, sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour purifier l'oxyde d'éthylène brut présent dans la solution aqueuse diluée résultant de l'extraction, avec un solvant aqueux, de l'oxyde d'éthylène du courant gazeux obtenu par oxydation catalytique de l'éthylène, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) désorption dudit oxyde d'éthylène brut dans une colonne de désorption équipée d'un déphlegmateur, ce qui permet de condenser dans ce dernier la vapeur d'eau qui provient, en même temps que l'oxyde d'éthylène brut désorbé, du sommet de la colonne de désorption ;

b) liquéfaction, par compression, dudit oxyde d'éthylène brut désorbé qu'on envoie dans une colonne à fractionner équipée d'un réfrigérant à reflux, à un point intermédiaire entre le haut et le bas de la colonne, ladite colonne étant combinée avec ladite colonne de désorption, ce qui permet ainsi d'utiliser la vapeur qui se condense dans ledit déphlegmateur pour chauffer ladite colonne de fractionnement, qui fonctionne entre 50 et 100°C (au bas), entre 4 et 15 atmosphères et avec un rapport de reflux compris entre 0,5/1 et 6/1; on récupère, au sommet dudit réfrigérant à reflux, un courant gazeux contenant des gaz non condensables; au bas dudit réfrigérant à reflux, on récupère un courant liquide d'oxyde d'éthylène contenant les gaz non condensables absorbés et pratiquement exempt d'aldéhyde acétique et au bas de la colonne à fractionner, on recueille un courant liquide d'oxyde d'éthylène riche en oxyde d'éthylène ;

c) traitement dudit courant liquide sortant du bas de la colonne de fractionnement de (b) pour transformer au moins 50 % de l'aldéhyde acétique qu'il contient en produits de haut point d'ébullition ;

d) ledit courant liquide traité de (c) est amené dans une colonne de distillation équipée d'un réfrigérant à reflux, à un point intermédiaire entre le sommet et le bas, ladite colonne fonctionnant entre 2 et 6 atmosphères et entre 120 et 180°C (au bas) ; on récupère, à partir de ladite colonne de distillation, lesdits produits de conversion de l'aldéhyde acétique et les substances ayant un point d'ébullition plus élevé que l'oxyde d'éthylène (au bas de la colonne) et un courant liquide contenant l'oxyde d'éthylène et l'aldéhyde acétique qui n'a pas été transformé en (c) (au bas du réfrigérant à reflux), ledit courant liquide de (d) étant recyclé vers la colonne de fractionnement de (b), à un point intermédiaire entre le sommet et le bas,

enfin (e) élimination desdits gaz non condensables absorbés dans ledit courant liquide sortant du bas du réfrigérant à reflux de la colonne à fractionner de (b) dans une colonne de désorption et récupération, à partir de cette dernière, d'oxyde d'éthylène pur pratiquement exempt d'aldéhyde acétique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite colonne de fractionnement de (b) est une colonne possédant entre 10 et 70 plateaux, ledit oxyde d'éthylène brut étant introduit à un point situé entre le 3^e et le 15^e plateau, à partir du bas, selon le nombre de plateaux de la colonne de (b).

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la colonne de fractionnement de (b) fonctionne à 6 atmosphères, à 70°C (au bas de la colonne) et à un rapport de reflux de 3/1 et en ce qu'on maintient un rapport en poids de 8/1 entre ledit courant liquide évacué au bas dudit réfrigérant à reflux de (b) et entre ledit courant liquide provenant du bas de ladite colonne de (b).

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'entre 50 et 90 % de l'aldéhyde acétique présent dans ledit courant liquide traité en (c) est transformé en produits de point d'ébullition élevé.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la colonne à distiller de (d) contient entre 5 et 20 plateaux, ledit courant liquide traité en (c) étant introduit à un point compris entre le 2^e et le 10^e plateau, à partir du bas, selon le nombre de plateaux de ladite colonne de (d).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite colonne de (d) fonctionne à une pression de 4 atmosphères (au bas de la colonne), à une température de 160°C (au bas de la colonne) et à un rapport de reflux de 1/1.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la colonne de (e) fonctionne à une pression de 6 atmosphères et à une température de 65°C (au bas de la colonne).



